

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003462

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-060237  
Filing date: 04 March 2004 (04.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

03.03.2005

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月 4日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-060237  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

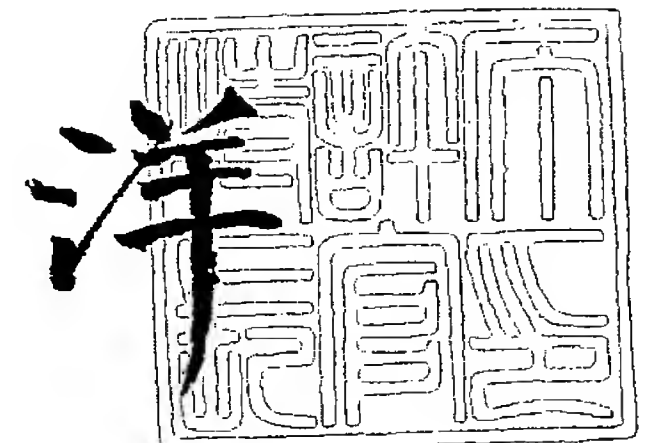
JP2004-060237

出願人 東レ株式会社  
Applicant(s):

2005年 4月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 45B03340-A  
【提出日】 平成16年 3月 4日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 59/02  
C08G 59/50  
C08J 5/24

【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
【氏名】 富岡 伸之

【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
【氏名】 坂田 宏明

【発明者】  
【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
【氏名】 大背戸 浩樹

【特許出願人】  
【識別番号】 000003159  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号  
【氏名又は名称】 東レ株式会社  
【代表者】 榊原 定征  
【電話番号】 077-533-8175

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 005186  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

エポキシ樹脂として少なくとも下記エポキシ樹脂 (a) およびエポキシ樹脂 (b) を含み、全エポキシ樹脂 1 0 0 重量部に対して固形ゴムを 1 ~ 2 0 重量部含み、硬化剤として芳香族アミンを含むエポキシ樹脂組成物であって、かつ 1 8 0 °C、2 時間加熱硬化後のガラス転移温度が 1 6 0 ~ 2 2 0 °C であるエポキシ樹脂組成物。

(a) オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂

(b) グリシジルアミン型エポキシ樹脂

## 【請求項 2】

全エポキシ樹脂 1 0 0 重量%中、前記エポキシ樹脂 (a) が 1 0 ~ 6 0 重量%、前記エポキシ樹脂 (b) が 1 0 ~ 6 0 重量%含まれる請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 3】

前記固形ゴムが、固形アクリロニトリルブタジエンゴムである請求項 1 または 2 に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記硬化物を沸水中 2 日間浸漬した後のガラス転移温度が 1 1 0 ~ 1 5 0 °C である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 5】

前記硬化物の  $G_{IC}$  が 2 0 0 ~ 1 0 0 0 J / m<sup>2</sup> の範囲にある請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 6】

昇温速度 2 °C / 分で粘度測定したときの最低粘度が 1 ~ 5 0 P a · s の範囲にある請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物と強化繊維とを含むプリプレグ。

## 【請求項 8】

揮発分量が、0. 1 ~ 1 重量%である請求項 7 に記載のプリプレグ。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物と強化繊維とからなる繊維強化複合材料。

## 【請求項 1 0】

請求項 7 または 8 に記載のプリプレグを成形してなる繊維強化複合材料。

## 【請求項 1 1】

請求項 1 0 記載の繊維強化複合材料とハニカムコア材とからなる繊維強化複合材料ハニカムサンドイッチパネル。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ハニカムコキュア用プリプレグや一方向プリプレグに好適なエポキシ樹脂組成物、該エポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグならびに繊維強化複合材料に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、その優れた力学物性などから、航空機、自動車、産業用途に幅広く使われている。従来より、航空機構造材として、一方向に引き揃えた強化繊維に樹脂を含浸させた一方向プリプレグを用いた積層体が用いられており、特に高温高湿環境での圧縮特性に優れた性能を発揮する。

【0 0 0 3】

一方、近年では軽量化の観点から、繊維強化複合材料をスキンパネルとしてハニカムサンドイッチパネルに用いるケースが増加している。多くの場合、ハニカムサンドイッチパネル用プリプレグとして、強化繊維織物に樹脂を含浸させた織物プリプレグが用いられる。

【0 0 0 4】

ハニカムサンドイッチパネルの製造に当たっては、従来、プリプレグとハニカムコアとの接着に当たり、フィルム状に加工した接着剤をハニカムコアとプリプレグの積層体との間に挟み込み、その後コキュアして接着する方法が使用されていたが、航空機用途分野におけるコスト低減化への要望が強まるに従い、最近ではプリプレグをハニカムコアの両面に積層し、加熱することによってプリプレグの硬化とプリプレグとハニカムコアとの接着を同時に行なう、いわゆる自己接着ハニカムコキュア成形法が主流となりつつある。

【0 0 0 5】

この自己接着ハニカムコキュア成形法には、スキンパネルとなるプリプレグとハニカムコアとの接着性を極力高めることが求められる。

【0 0 0 6】

加えて、ハニカムサンドイッチパネル成形において、次のような特性も重要視されている。まず、3次元曲面へのプリプレグの賦形性を確保するため、プリプレグのタックドレープ性が要求される。成形体が安定した力学特性を発現できるよう、内部ポロシティなどの欠陥が少ないことが要求される。さらに、成形体の表面加工、修復工程を簡略化できるよう、表面平滑性も要求される。

【0 0 0 7】

このように一方向プリプレグ用マトリックス樹脂には高温高湿度環境下であっても高い圧縮特性を発揮することが第一に求められるのに対し、ハニカムコキュア成形用プリプレグに用いられるマトリックス樹脂には自己接着性が強く求められる。例えばハニカムサンドイッチパネル用プリプレグとして自己接着性向上のために、弱架橋性のアクリロニトリルブタジエンゴムを配合することにより、ハニカムコアとの接着性向上を図られている（例えば、特許文献1参照）。また、オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂と熱可塑性樹脂を組み合わせることにより外観に優れた自己接着性プリプレグが提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【0 0 0 8】

しかしながら、これら自己接着性プリプレグに用いられるマトリックス樹脂は、自己接着性はあるものの、冒頭で述べた一方向プリプレグのマトリックス樹脂として用いるには、高温高湿度下での圧縮強度が十分でないという問題があった。すなわちマトリックス樹脂に対する要求特性が異なるので、それぞれに異なる樹脂組成物を用いているのが現状であり、両者の要求特性を満足し、共通して用いることのできる樹脂組成物は得られていないのが現状である従って、このような樹脂特性の違いから、一方向プリプレグとハニカムコ



キュア用プリプレグとをハイブリッド成形したり、適宜組み合わせるということには制約があった。

【特許文献 1】 特開平 6 - 0 2 5 4 4 6 号公報

【特許文献 2】 特開 2 0 0 3 - 2 6 1 7 4 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 9】

本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、ハニカムコキュア用プリプレグに使用した場合に、十分なタックドレープ性を有し、成形品が自己接着性と表面品位および内部品位を有すると同時に、一方向プリプレグに使用した場合に、湿熱環境下で高い圧縮強度を発現させるエポキシ樹脂組成物およびプリプレグならびに繊維強化複合材料を提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 0】

本発明は、上記課題を解決するために次のような手段を採用する。すなわち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、少なくとも下記エポキシ樹脂 (a) およびエポキシ樹脂 (b) を含み、全エポキシ樹脂 1 0 0 重量部に対して固形ゴムを 1 ~ 2 0 重量部含み、硬化剤として芳香族アミンを含むエポキシ樹脂組成物であって、かつ 1 8 0 °C にて 2 時間加熱硬化後のガラス転移温度が 1 6 0 ~ 2 2 0 °C であるものである。

(a) オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂

(b) グリシジルアミン型エポキシ樹脂

また、本発明のプリプレグは、かかるエポキシ樹脂組成物と強化繊維とを構成要素とするものであり、また、本発明の繊維強化複合材料は、かかるプリプレグを成形してなるものである。

【発明の効果】

【0 0 1 1】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、プリプレグ用樹脂組成物として好適であり、かかる樹脂組成物を用いて得られるプリプレグは優れたタック、ドレープ性を有し、ハニカムとの自己接着性にも優れる。また、かかるプリプレグから得られる本発明の繊維強化複合材料は表面品位および内部品位に優れるものである。これら特徴に加え、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて得られる一方向プリプレグに使用した場合に、湿熱環境下で高い圧縮強度を有する本発明の繊維強化複合材料を得ることも可能である。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物は、例えば織物プリプレグと一方向プリプレグのいずれにも適用可能であるので、織物プリプレグと一方向プリプレグとのハイブリッド成形ができるなど、構造部材の設計自由度が格段に向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 2】

前記課題に鑑みて、鋭意検討し、芳香族アミン硬化系エポキシ樹脂組成物において、オキサゾリドン環を含むエポキシ樹脂とゴム成分を組み合わせて配合してみたところ、意外にも、かかる課題を一挙に解決することを究明したものであり、とりわけ、プリプレグのタック、ドレープ性、ハニカムコアとの自己接着性、得られる繊維強化複合材料の表面品位、内部品位、湿熱環境下での圧縮強度のバランスの優れたエポキシ樹脂組成物が得られることを見出したものである。

【0 0 1 3】

本発明におけるエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と硬化剤を含む樹脂組成物である。改質のために、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、フィラー、その他の添加剤を配合することもできる。

【0 0 1 4】

本発明において、エポキシ樹脂としては少なくとも下記 2 種類のエポキシ樹脂を含む必要がある。

(a) オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂

(b) グリシジルアミン型エポキシ樹脂

オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂は、ハニカム材に対する自己接着性を高める効果があり、全エポキシ樹脂100重量%中、10～60重量%含まれていることが好ましく、20～50重量%が更に好ましく、25～40重量%含まれていることが特に好ましい。オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂が10重量%に満たない場合は、自己接着性が十分でない場合や耐熱性に劣る場合がある。また、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂が60重量%を超えて含む場合は、タック、ドレープ性が低下する場合がある。かかるオキサゾリドン環を含むエポキシ樹脂は、各種エポキシ樹脂とポリイソシアネート化合物を反応させ、分子内にオキサゾリドン環を生成させたものである。原料となるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシを代表とする2官能性エポキシ、グリシジルアミンやノボラック型エポキシを代表とする多官能エポキシが好適に利用できる。また、ポリイソシアネート化合物としては、TDI、MDIを始めとするジイソシアネートの他、ポリメリックMDIなど、多官能イソシアネートを使用できる。また、耐熱性の観点から、芳香族系ポリイソシアネートが好ましい。なお、ビスフェノールA型エポキシを原料とするオキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂として、例えば、アラルダイド（登録商標）AER4152、XAC4151（旭化成エポキシ（株）製）などを使用することができる。

#### 【0015】

一方の必須成分であるグリシジルアミン型エポキシ樹脂は、耐熱性を高める効果があり、全エポキシ樹脂100重量%、10～60重量%含まれていることが好ましく、20～50重量%がより好ましく、25～40重量%含まれていることがさらに好ましい。グリシジルアミン型エポキシ樹脂が10重量%に満たない場合は、自己接着性が十分でない場合や耐熱性に劣る場合がある。また、グリシジルアミン型エポキシ樹脂が60重量%を超えて含む場合は、樹脂靱性やCDPが低下する場合がある。かかるグリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジンなどを使用することができる。

#### 【0016】

前記テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンとしては、ELM434（住友化学工業（株）製）、YH434L（東都化成（株）製）、エピコート604（登録商標、油化シェルエポキシ（株）製）等を使用することができる。トリグリシジルアミノフェノール又はトリグリシジルアミノクレゾールとしては、ELM100（住友化学工業（株）製）、MY0510（チバガイギー社製）、エピコート630（登録商標、油化シェルエポキシ（株）製）等を使用することができる。ジグリシジルアニリンとしては、GAN（日本化薬（株）製）等を使用することができる。ジグリシジルトルイジンとしては、GOT（日本化薬（株）製）等を使用することができる。

#### 【0017】

エポキシ樹脂としては、他にも、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、耐湿熱性が良好で、剛直な樹脂を与えるビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタンやトリス（グリシジルオキシ）メタン等又はこれらの混合物を使用することができる。

#### 【0018】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、固形ゴムが全エポキシ樹脂100重量部に対し、1～20重量部含まれている必要があり、好ましくは、2～15重量部、さらに好ましくは3～10重量部含まれているのがよい。固形ゴムが1重量部に満たない場合は、自己接着性、タック、ドレープ性、表面品位が十分でない場合がある。また、固形ゴムが20重量部

を超える場合は、耐熱性が低下する場合がある。

#### 【0019】

かかる固形ゴムとは、室温において流動性を持たないゴムをいう。例えば、固形アクリロニトリルブタジエンゴム、その水素化物、さらにはアクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エピクロルヒドリンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-酢酸ビニルゴム等の耐熱性に優れる各種ゴムを使用することができる。また、これらの固形ゴムの化学構造中に官能基を有するものが好ましく、カルボキシシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、ヒドロキシシル基、イソシアネート基、リン酸基およびメルカプト基、ハロゲン基などを使用することができる。

#### 【0020】

これらの中でも、特に、カルボキシ変性アクリロニトリルブタジエンゴムが、相溶性、自己接着性の面から好ましく使用される。かかるアクリロニトリルブタジエンゴムとしては、水素化されているもの、水素化されていないもののいずれか一方、あるいは両方を用いても良い。水素化されているものを用いると、得られる本発明の組成物の耐候性、耐熱性がよい。また、アクリロニトリルブタジエンゴムとしては、各種組成のもの1種類でも、あるいは2種類以上の混合物でもよい。さらに、水素化アクリロニトリルブタジエンゴムは、ニトリル量が20重量%~40重量%で、カルボキシ量が0.5重量%~6重量%であるカルボキシ変性水素化アクリロニトリルブタジエンゴムが、相溶性の観点から好ましく使用される。

#### 【0021】

また、ゴム成分の少なくとも一部が予めエポキシ成分と反応し、結合を形成していることは、成形品の内部品位、表面品位向上の観点から好ましい。

#### 【0022】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化剤として芳香族アミンが含まれている。かかる芳香族アミンは全エポキシ樹脂に対する化学量論量の50~120%含まれていることが好ましく、60~120%がより好ましく、さらに好ましくは70~120%含まれているのがよい。芳香族アミン硬化剤が50%に満たない場合は、得られる樹脂硬化物の耐熱性が十分でない場合がある。また、芳香族アミン硬化剤が120%を超える場合は、得られる樹脂硬化物の靱性が低下する場合がある。かかる芳香族アミン硬化剤としては、エポキシ樹脂硬化剤として用いられる芳香族アミン類であれば特に限定されるものではないが、具体的には、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルエーテル(DADPE)、ビスアニリン、ベンジルジメチルアニリン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-10)、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-30)、DMP-30のトリ-2-エチルヘキシル酸塩等、およびそれらの異性体、誘導体を使用することができる。これらは、単独で用いても、あるいは2種以上の混合物を用いてもよい。

#### 【0023】

また、必要に応じて、芳香族アミン以外の硬化剤や硬化触媒を併用することが可能である。具体的には、脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ノボラック樹脂、ポリメルカプタン等を使用することができる。また、硬化触媒としては、例えば、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素(DCMU)等の尿素誘導体、イミダゾール誘導体、第三級アミン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようないわゆるルイス酸錯体、スルホニウム塩、スルホン酸エステル等を使用することができる。なお、これらの硬化剤や硬化触媒をマイクロカプセル化したものは、プリプレグ等の中間基材の保存安定性が高まることから、好適に使用することができる。

#### 【0024】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、得られる樹脂硬化物の靱性等の物性向上のため、熱可塑性樹脂を配合することができる。かかる熱可塑性樹脂としては、主鎖に炭素炭素結合、



アミド結合、イミド結合（ポリエーテルイミド等）、エステル結合、エーテル結合、シロキサン結合、カーボネート結合、ウレタン結合、尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有する熱可塑性樹脂を使用することができる。例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、フェノキシ樹脂、ビニル系ポリマー等の耐熱性と靱性とを兼備したものを使用することができる。

#### 【0025】

特に、耐熱性をほとんど損なわずにこれらの効果を発揮できることから、ポリエーテルスルホンやポリエーテルイミドが好適に使用できる。ポリエーテルスルホンとしては、スミカエクスル（登録商標）PES3600P、スミカエクスル（登録商標）PES5003P、スミカエクスル（登録商標）PES5200P、スミカエクスル（登録商標、以上、住友化学工業（株）製）PES7200P、ポリエーテルイミドとしては、ウルテム（登録商標）1000、ウルテム（登録商標、以上、日本ジーイープラスチック（株）製）1010などを使用することができる。

#### 【0026】

かかる熱可塑性樹脂は、特に含浸性を中心としたプリプレグ作製工程に支障をきたさないよう、エポキシ樹脂組成物中に均一溶解しているか、粒子の形態で微分散していることが好ましい。

#### 【0027】

また、かかる熱可塑性樹脂の配合量は、エポキシ樹脂組成物中に溶解せしめる場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して1～10重量部が好ましく、1～7重量部がより好ましく、1～5重量部がさらに好ましい。一方、分散させて用いる場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して10～40重量部が好ましく、15～30重量部がより好ましい。かかる配合量に満たないと、靱性向上効果が不十分となる場合がある。また、前記範囲を超える場合は、含浸性、タック・ドレープ、耐熱性が不足する場合がある。

#### 【0028】

かくして得られる本発明のエポキシ樹脂組成物としては、180℃、2時間加熱硬化により得られる樹脂硬化物のガラス転移温度 $T_g$ が、示差走査熱量測定法（DSC）により測定される値で、160～220℃であることが必須である。好ましくは170～220℃、より好ましくは175～220℃の範囲にあるものが、湿熱環境下での圧縮強度とCDPの両立の面からよい。かかるガラス転移温度が160℃未満であると、得られる繊維強化複合材料の高温環境下での強度特性が低下することがある。また、220℃を超える場合は、靱性が不十分となる場合がある。

#### 【0029】

かかる $T_g$ は示差走査熱量測定法（DSC）によって測定する。つまり、該樹脂組成物を180℃で2時間加熱して得られた硬化物を測定サンプルとし、速度10℃/分で昇温してDSCカーブを得る。次に、このDSCカーブについて、図1に示すようにベースラインの接線と吸熱中のラインの接線との交点の温度と吸熱の終点温度を求め、その2点の中点を $T_g$ （3）とするものである。示差走査熱量測定装置としては、TAインスツルメンツ社製、DSC2910（型番）等を用いることができる。

#### 【0030】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、180℃、2時間硬化して得られる硬化物を沸水中に2日間浸漬した後のガラス転移温度 $T_{gDMA}$ が、110～150℃の範囲にあるものが好ましく、より好ましくは120～150℃、特に好ましくは125～150℃の範囲にあるものがよい。110℃未満であると得られる複合材料の湿熱環境下での強度特性が低下することがある。また、150℃を超える場合は、靱性が不十分となる場合がある。ここでいうガラス転移温度 $T_{gDMA}$ は、動的粘弾性解析（DMA）により測定される値である。具体的には、エポキシ樹脂組成物を180℃で2時間加熱して得られた板状の硬化物（厚さ $2 \pm 0.1$  mm、幅 $10 \pm 0.5$  mm、長さ $50 \pm 5$  mm）を沸水中に2日間浸漬させたものを用い、スパン長40 mm、昇温速度を5℃/分、ねじり振動周波数1.

0 Hz、歪み量 0.1% の条件下で昇温して、DMA 法により求める。この評価法において、図 2 に示すようにガラス領域でのラインの接線 (6) とガラス転移領域のラインの接線 (7) との交点の温度を求め、その交点の温度を  $T_g$  (8) とする。

【0031】

ここで用いた測定装置は、Rheometric Scientific 社製 粘弾性測定システム拡張型 “ARE S” (型番) である。

【0032】

また、本発明のかかるエポキシ樹脂組成物は、180℃で2時間硬化して得られる樹脂硬化物のモード I エネルギー開放率  $G_{Ic}$  が、200～1000 J/m<sup>2</sup> の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 230～1000 J/m<sup>2</sup>、特に好ましくは 250～1000 J/m<sup>2</sup> の範囲にあるのがよい。200 J/m<sup>2</sup> 未満であると、ハニカムコア材との自己接着性が不足することがある。また、1000 J/m<sup>2</sup> を超える場合は、耐熱性が不十分となる場合がある。かかるエポキシ樹脂組成物の硬化物の  $G_{Ic}$  は、後述するように JIS K 7161 に基づいて測定して得られる値で靱性指標となるものである。

【0033】

本発明のエポキシ樹脂組成物の最低粘度が 1～50 Pa・s の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 2～50 Pa・s、特に好ましくは 3～50 Pa・s の範囲にあるのがよい。1 Pa・s 未満であると、成形時にハニカムコアとの接着面にフィレットが十分に形成されず、自己接着性が不足することがある。また、50 Pa・s を超える場合は、タックドレープ性が不足する場合がある。かかる最低粘度は、動的粘弾性解析で得られる値であり、後述するように昇温速度 2℃/分の条件下、温度と粘度の関係曲線から求められる。かかる最低粘度は、前記固形ゴムの配合量で制御したり、各種粒子や熱可塑性樹脂の配合で制御することができる。また、硬化剤として芳香族アミンより低温で反応しうる硬化剤や硬化触媒を併用することは最低粘度を上げる上で好ましい。

【0034】

次に、本発明のプリプレグについて説明する。本発明のプリプレグは上記本発明のエポキシ樹脂組成物と強化繊維とを含むものである。

【0035】

かかる本発明のプリプレグの未硬化におけるガラス転移温度  $T_g$  は、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度  $T_g$  と同様の測定方法で、示差走査熱量測定法 (DSC) で求められる。かかる  $T_g$  は -5～10℃ の範囲にあることが好ましく、より好ましくは -3～5℃ の範囲にあるのがよい。-5℃ 未満であると、タックが強くなりすぎて積層作業に支障を来すことがある。また、10℃ を超える場合は、タック、ドレープ性が不足する場合がある。

【0036】

また、本発明のプリプレグの揮発分量は、0.01～1 重量% の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 0.01～0.7% の範囲にあるのがよい。揮発分量が 1 重量% を超える場合は、繊維強化複合材料とした際の表面品位および内部品位が低下する場合がある。かかるプリプレグの揮発分量は、サンプルプリプレグ (100 mm×100 mm) を 180℃で2時間放置後の重量変化から求められる値である。

【0037】

本発明によるプリプレグには、強化繊維は特に限定されないが、各種構造材に用いる場合には連続繊維を使用するのが好ましい。また、強化繊維は、耐湿熱性、引張強度に優れたものが好ましい。具体的には、炭素繊維、黒鉛繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維等を使用することができる。中でも、比強度、比弾性率が良好で、得られる複合材料の軽量化に大きく寄与する炭素繊維や黒鉛繊維が好ましい。炭素繊維や黒鉛繊維は、引張弾性率が好ましくは 200～500 GPa、より好ましくは 200～400 GPa であるのが良く、引張強度が好ましくは 4.4 GPa 以上、より好ましくは 4.9 GPa 以上であるのが良く、引張伸度は、好ましくは 1.5% 以上、より好ましくは 2% 以上であるのが良い。



## 【0 0 3 8】

強化繊維は、その繊維長が好ましくは5 cm以上、より好ましくは7 cm以上であるのが良い。5 cm未満であると、得られる複合材料の強度特性が低下することがある。

## 【0 0 3 9】

強化繊維の形態は、単一方向、ランダム方向、シート状、マット状、織物状、組み紐状等であるのが良く、中でも、比強度、比弾性率に優れた複合材料が得られることから、単一方向が良いが、プリプレグを経由してハニカムサンドイッチパネルのスキンパネルとする場合は、取り扱いが容易で、剥離接着性に優れる、織物状が好ましい。

## 【0 0 4 0】

次に、本発明のプリプレグの製造方法について説明する。本発明のプリプレグは、前記本発明のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸せしめるものであれば特に限定はされないが、例えばマトリックス樹脂をメチルエチルケトン、メタノールなどの溶媒に溶解して低粘度化し、含浸させるウェット法、あるいは加熱により低粘度化し、含浸させるホットメルト法などの方法により製造することができる。

## 【0 0 4 1】

ウェット法では、強化繊維をマトリックス樹脂を含む液体に浸漬した後、引き上げ、オーブンなどを用いて溶媒を蒸発させてプリプレグを得ることができる。

## 【0 0 4 2】

ホットメルト法では、加熱により低粘度化したマトリックス樹脂を直接強化繊維に含浸させる方法、あるいは一旦樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングしたフィルムをまず作成し、ついで強化繊維の両側あるいは片側から該フィルムを重ね、加熱加圧することにより樹脂を含浸させたプリプレグを製造することができる。ホットメルト法は、プリプレグ中に残留する溶媒がないため好ましい。

## 【0 0 4 3】

また、本発明のプリプレグの取り扱い性を適切な範囲とするためには強化繊維に樹脂を含浸する工程において、樹脂組成物が到達する最高温度が7 0℃～1 5 0℃の範囲であることが好ましい。さらには8 0～1 3 0℃であることが好ましい。かかる最高温度が1 5 0℃を超えると樹脂組成物中でエポキシ樹脂と硬化剤ととの反応が部分的に進行し、未硬化樹脂T<sub>g</sub>が上昇してしまい適当なドレープ性を達成できない場合がありまた7 0℃未満であると十分な含浸が困難となる場合がある。

## 【0 0 4 4】

本発明のプリプレグは、エポキシ樹脂組成物が必ずしも炭素繊維束の内部まで含浸されている必要はなく、シート状に一方向に引き揃えた炭素繊維や、炭素繊維織物の表面付近にエポキシ樹脂組成物を局在化させておいても良い。

## 【0 0 4 5】

本発明の繊維強化複合材料は、前記本発のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維とからなるものである。

## 【0 0 4 6】

かかる繊維強化複合材料のガラス転移温度は1 6 0～2 2 0℃であることが好ましく、より好ましくは1 7 0～2 2 0℃、さらに好ましくは1 7 5～2 2 0℃の範囲にあるものが、特に湿熱環境下での圧縮強度と衝撃特性の両立の面からよい。かかるガラス転移温度が1 6 0℃未満であると、得られる繊維強化複合材料の高温環境下での強度特性が低下することがある。また、2 2 0℃を超える場合は、耐衝撃性が不十分となる場合がある。

## 【0 0 4 7】

かかるガラス転移温度は示差走査熱量測定法(DSC)によって測定する。まず、繊維強化複合材料を切り出し、測定サンプルとする。これを、速度1 0℃/分で昇温してDSCカーブを得る。次に、このDSCカーブについて、図1に示すようにベースラインの接線と吸熱中のラインの接線との交点の温度と吸熱の終点温度を求め、その2点の中点をT<sub>g</sub>とする。測定装置としては、TAインスツルメンツ社製、DSC 2 9 1 0 (型番)などが用いられる。

## 【 0 0 4 8 】

かかる繊維強化複合材料の高温高湿条件下での繊維方向圧縮強度は、1 0 0 0 M P a 以上であることが好ましい。かかる繊維方向圧縮強度が1 0 0 0 M P a 未満の場合、使用時に破壊または疲労が起こり、構造部材に適用できない場合がある。ただし、ここで測定に使用する繊維強化複合材料は、繊維重量含有率が6 5 ± 1 %であり、また、繊維配向が実質的に一方向であるものとする。この繊維強化複合材料について、J I S K 7 0 7 6 ( 1 9 9 1 ) に従い、高温吸湿状態 ( 7 1 ° C 温水に2 週間浸漬後、8 2 ° C 雰囲気下 ) での繊維方向圧縮強度を測定する。

## 【 0 0 4 9 】

本発明のプリプレグを用いて繊維複合材料を成形するには、プリプレグを積層後、積層物に圧力を付与しながら樹脂を加熱硬化させる方法などを用いることができる。

## 【 0 0 5 0 】

熱及び圧力を付与する方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッキング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法などがあり、特にスポーツ用品に関しては、ラッピングテープ法、内圧成形法が好ましく採用される。

## 【 0 0 5 1 】

ラッピングテープ法は、マンドレルなどの芯金にプリプレグを巻いて、管状体を成形する方法であり、ゴルフクラブ用シャフト、釣り竿などの棒状体を作製する際に好適である。具体的には、マンドレルにプリプレグを巻き付け、プリプレグの固定及び圧力付与のために、プリプレグの外側に熱可塑性樹脂フィルムからなるラッピングテープを巻き付け、オープン中で樹脂を加熱硬化させた後、芯金を抜き去ることで管状体を得ることができる。

## 【 0 0 5 2 】

内圧成形法では、熱可塑性樹脂のチューブなどの内圧付与体にプリプレグを巻きつけたプリフォームを金型中にセットし、次いで内圧付与体に高圧の気体を導入して圧力をかけると同時に金型を加熱することによって管状体を成形することができる。

## 【 0 0 5 3 】

また、本発明の繊維複合材料を得る方法としては、プリプレグを用いて得る方法の他に、ハンドレイアップ、R T M、S C R I M P (登録商標)、フィラメントワインディング、プルトルージョン、レジンフィルムインフュージョンなどの成形法を目的に応じて選択し適用することが出来る。

## 【 0 0 5 4 】

本発明のハニカムサンドイッチパネルは、前記本発明の繊維強化複合材料とハニカムコア材とからなるものである。

## 【 0 0 5 5 】

本発明のハニカムサンドイッチパネルは、C D P が 2 5 ~ 4 0 N · m / m であることが好ましい。かかるC D P が 2 5 N · m / m 未満であるとパネルに曲げ等の応力がかかった際、スキンパネルがハニカムコア材より剥離してしまう場合がある。かかるC D P は高ければ高いほど好ましいが 4 0 N · m / m もあれば本発明の目的としては十分なことが多い。かかるC D P は、A S T M D 1 7 8 1 に準拠して測定することができる。

## 【 0 0 5 6 】

本発明のハニカムサンドイッチパネルは、スキン層内のポロシティが 0 . 5 % 以下であることが好ましい。ただし、スキン層内のポロシティの定量は、後述の通り、光学顕微鏡を用いて測定することができる。かかるポロシティが 0 . 5 % を超えると、パネルの曲げ等の力学強度が低下する場合がある。

## 【 0 0 5 7 】

本発明のハニカムサンドイッチパネルは、表面粗さ値が 5 0 μ m 以下であることが好ましい。ただし、表面粗さ値は、後述の通り、表面粗さ計を用いて測定することができる。かかる表面粗さ値が 5 0 μ m を超えると、意匠性が問題となり、修復工程が新たに必要となる場合がある。



## 【0058】

次に、本発明のハニカムサンドイッチパネルの製造方法について説明する。

## 【0059】

本発明のハニカムサンドイッチパネルは、前記本発明のプリプレグを用いて好適に製造することができる。例えば、プリプレグをハニカムコアの両面に複数枚積層し、樹脂を硬化させながらハニカムコアに接着させるコキュア法にて成形することができる。また、ハニカムサンドイッチパネルは、真空バッグ成形、真空バッグを用いたオートクレーブ成形、プレス成形等により成形することができるが、より高品質、高性能のハニカムサンドイッチパネルを得るためにはオートクレーブ成形が好ましい。

## 【0060】

ハニカムコアとしては、軽量でありながら高強度の構造体を形成できる点で、フェノール樹脂を含浸させたアラミド紙からなるノーメックス（登録商標）ハニカムコアが好ましい。かかるハニカムコアのセルサイズは3～19mmのものが好適に使用することができる。その他、アルミハニカム、ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）ハニカム、グラファイトハニカム、ペーパーハニカム等も使用することができる。

## 【実施例】

## 【0061】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。各実施例、比較例については、プリプレグの作製、複合材料等の作製、各種物性の測定は次に示す方法で行った。

## 【0062】

## ＜樹脂組成物の作製＞

各実施例、比較例では、次に示す原料樹脂を使用し、表1に示す組成によりニーダーで混練して樹脂組成物を調製した。

## [エポキシ樹脂]

- ・ AER4152（旭化成エポキシ（株）、オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂）
- ・ MY720（チバガイギー社製、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン）
- ・ エピコート（登録商標）825（ジャパンエポキシレジン（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂）

- ・ エピコート（登録商標）828（ジャパンエポキシレジン（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂）

## [ゴム成分]

- ・ Zetpol（登録商標）2020（日本ゼオン（株）製、水素化アクリロニトリルブタジエンゴム）
- ・ Nipol（登録商標）1072（日本ゼオン（株）製、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム）

## [芳香族アミン硬化剤]

- ・ 3,3'-DDS（和歌山精化工業（株）製、3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン）
- ・ スミキュア（登録商標）S（住友化学工業（株）、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン）

## [その他]

- ・ PES（住友化学工業（株）製、ポリエーテルスルホン、スミカエクセルPES5003P）
- ・ YP-50（東都化成（株）製、フェノキシ樹脂）
- ・ DICY（ジャパンエポキシレジン（株）製、ジシアンジアミド、DICY7）
- ・ DCMU（保土ヶ谷化学（株）製、3-（3,4-ジクロロフェニル）-1,1-ジメチルウレア、DCMU99）

## ＜プリプレグの作製＞

熱硬化性樹脂組成物を離型紙上にコーティングし、所定の樹脂目付の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムを、強化繊維の両面から重ね、加熱加圧しながら樹脂組成物を

含浸させプリプレグを作製した。

【0063】

一方向プリプレグの場合は、東レ（株）製、炭素繊維“トレカ（登録商標）” T700 G-12K（繊維数12000本、引張強度4.9 GPa、引張弾性率240 GPa、引張伸度2.1%）を用い、繊維目付190 g/m<sup>2</sup>、樹脂含有率が36重量%のプリプレグを作製した。

【0064】

織物プリプレグの場合は、東レ（株）製、炭素繊維“トレカ（登録商標）” T700 G-12K（繊維数12000本、引張強度4.9 GPa、引張弾性率240 GPa、引張伸度2.1%）からなる平織織物CF6273Hを用い、繊維目付193 g/m<sup>2</sup>、樹脂含有率が40重量%のプリプレグを作製した。

【0065】

＜樹脂組成物の粘度測定＞

動的粘弾性解析によって樹脂組成物の粘度を測定した。昇温速度2℃/分、振動周波数0.5 Hz、平行プレート（直径40 mm）の条件下、温度と粘度の関係曲線から最低粘度を求めた。

【0066】

ここでは、測定装置として、Rheometric Scientific社製 粘弾性測定システム拡張型“ARES”（型番）を用いた。

【0067】

＜樹脂硬化物のガラス転移温度T<sub>gDSC</sub>＞

示差走査熱量測定法（DSC）によって樹脂硬化物のガラス転移温度T<sub>gDSC</sub>を測定した。樹脂組成物を180℃で2時間加熱して得られた硬化物を測定サンプルとし、速度10℃/分で昇温してDSCカーブを得た。次に、このDSCカーブについて、図1に示すようにベースラインの接線と吸熱中のラインの接線との交点の温度と吸熱の終点温度を求め、その2点の中点をT<sub>g</sub>とした。ここでは、測定装置として、TAインスツルメンツ社製、DSC2910（型番）を用いた。

【0068】

＜プリプレグのガラス転移温度T<sub>g</sub>＞

硬化前のプリプレグに関して、示差走査熱量測定法（DSC）によって、上記と同様の方法でガラス転移温度を求めた。

【0069】

＜吸水後の樹脂硬化物ガラス転移温度T<sub>gDMA</sub>＞

動的粘弾性解析によって測定した。該樹脂組成物を180℃で2時間加熱して得られた板状の硬化物（厚さ2±0.1 mm、幅10±0.5 mm、長さ50±5 mm）を沸水中に2日間浸漬させたものを用い、スパン長40 mm、昇温速度を5℃/分、ねじり振動周波数1.0 Hz、歪み量0.1%の条件下、昇温して、DMA法により求めた。

【0070】

この評価法において、図2に示すようにガラス領域でのラインの接線とガラス転移領域のラインの接線との交点の温度を求め、その交点の温度をT<sub>g</sub>とした。

【0071】

ここでは、測定装置として、Rheometric Scientific社製 粘弾性測定システム拡張型“ARES”（型番）を用いた。

【0072】

＜樹脂硬化物のモードIエネルギー開放率G<sub>Ic</sub>＞

該樹脂組成物を180℃で2時間加熱して得られた板状の硬化物（厚さ2±0.1 mm、幅10±0.5 mm、長さ120±10 mm）を試験片とし、JIS K7161（1994）記載の方法に従い、引張弾性率Eおよびポアソン比νを求めた。同様に加熱硬化して得られた板状の硬化物（厚さ6±0.3 mm、幅12.7±0.3 mm、長さ80±10 mm）から、ASTM D5045に従って、K<sub>Ic</sub>を求めた。G<sub>Ic</sub>は、かかる引張

弾性率 $E$ 、ポアソン比 $\nu$ 、および $K_{IC}$ を用いて  $(1 - \nu^2) K_{IC}^2 / E$ によって導き出した。  
測定数は  $n = 10$  とし、平均値を  $G_{IC}$  とした。

#### 【0073】

##### <揮発分量>

プリプレグを  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  に裁断し、試験片とする。該試験片を秤量後 ( $W_1$ )、 $180^\circ\text{C}$  に設定した恒温槽内にアルミニウム板に載せたプリプレグを静置した状態で2時間維持し、デシケーター中で室温まで放冷し、試験片を秤量した ( $W_2$ )。次式より揮発分量 (重量%) を計算した。測定数は  $n = 5$  とし、平均値を揮発分量とした。

$$PVC = (W_1 - W_2) \times 100 / W_1$$

PVC: プリプレグの揮発分 (重量%)

$$\text{揮発分量 (重量\%)} = PVC \times 100 / RC$$

RC: プリプレグの樹脂含有率 (重量%)

##### <サンドイッチパネルの作製>

###### (1) サンプルの積層

ハニカムコアとして、ノーマックス (登録商標) ハニカム SAH1/8-8.0 (昭和飛行機 (株) 社製、型番: SAH1/8-8.0、厚み  $12.7\text{ mm}$ ) を用いた。また、プリプレグは、前記した織物プリプレグを用い、ハニカムコアの上下ともに ( $\pm 45^\circ$ ) / ( $\pm 45^\circ$ ) の2プライ対称積層構成とした。ここで、ハニカムコアとプリプレグの寸法は、 $40\text{ cm}$  (短手方向)  $\times 50\text{ cm}$  (長手方向) とし、プリプレグは、短手方向がハニカムコアのリボン (L) 方向、プリプレグの縦糸方向になるように積層した。

###### (2) サンプルの成形

下記 (a) ~ (d) の手順で行った。

(a) ハニカムコアにプリプレグを積層した未成形体を、離型剤、例えば、“フリコート” (登録商標) 44-NC (THE DEXTER CORPORATION製) をコートしたアルミニウムツール板上に載置する。

(b) ナイロンフィルムで未成形体を覆った後、ナイロンフィルム内 (以下、系内と略記) を真空状態に保った状態で、そのままオートクレーブ内に入れる。

(c) オートクレーブ内の圧力を  $0.15\text{ MPa}$  まで上昇させ、次に系内の圧力を常圧に戻し、次いでオートクレーブ内の圧力を  $0.30\text{ MPa}$  まで昇圧した後に昇温を開始する。

(d) オートクレーブ内の圧力は成形完了まで  $0.30\text{ MPa}$  にて保持したままとし、 $1.5^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $180^\circ\text{C}$  まで昇温し、次に  $180^\circ\text{C}$  で2時間放置して樹脂を硬化させつつハニカムコアと接着させた後、室温まで  $2^\circ\text{C}/\text{分}$  で降温し、ハニカムコキュア成形体、すなわちハニカムサンドイッチパネルとする。

#### 【0074】

##### <クラッキングドラムピール強度 (CDP) の測定>

上記した成形体からサンプル ( $76 \pm 0.5\text{ mm} \times 355 \pm 1\text{ mm}$ ) を切り出し、ASTM D1781に従って、アルミニウムツール板側のスキンパネルとハニカムコア間のCDPを測定した。測定数は  $n = 5$  とし、平均値をCDPとした。

#### 【0075】

##### <ポロシティ含有率>

ハニカムサンドイッチパネルの断面を研磨し、光学顕微鏡を用いて、スキン層の断面積当たりのスキン層中ポロシティの断面積の百分率を算出し、スキン層中のポロシティ含有率とした。測定範囲は  $10\text{ mm}$ 、測定数は  $n = 3$  とし、ポロシティ含有率とした。

#### 【0076】

##### <表面粗さ値の測定>

サンドイッチパネルのアルミニウムツール板側の表面について、ハニカムサンドイッチパネルの中心部を中心に、ハニカムコアのリボン (L) 方向に沿って、長さ  $95\text{ mm}$  を触針計によりトレースし、その間にあるピーク点から選んだ5点の単純平均高さと、ディップ点から選んだ5点の単純平均高さとを求めた。ここでは、触針計として、ミットヨ

(株) 社製、表面粗さ計サーフテスト 301 を用いた。なお、ここで得られる表面粗さ値 ( $\mu\text{m}$ ) は、その値が小さい程、表面平滑性が優れていることを示す。

#### 【0077】

＜繊維強化複合材料の高温高湿条件下 0° 圧縮強度＞

上記した方法により作製した一方向プリプレグを繊維方向を揃え、6 プライ積層し、オートクレーブにて、180℃で2時間、0.59 MPa の圧力下、昇温速度 1.5℃/昇温で成形し繊維強化複合材料を作製した。

#### 【0078】

この繊維強化複合材料について、JIS K7076 (1991) に従い、0° 圧縮強度を求めた。また測定については、高温吸湿状態 (71℃温水に2週間浸漬後、82℃雰囲気下) で行った。

#### 【0079】

＜タックの評価＞

プリプレグサンプルを 100 mm × 100 mm に裁断し、試験片とした。25 ± 2℃、50% RH の雰囲気下、プリプレグを重ね合わせ、十分に固着可能で、かつ引き剥がしても、プリプレグの形態に乱れが生じず、再び貼り直しが可能かどうかを確認した。判定尺度としては、○○は十分に可能、○は可能、△はやや問題あり、×は不可能とした。

#### 【0080】

＜ドレープ性の評価＞

プリプレグを 100 mm × 100 mm に裁断し、試験片とする。25 ± 2℃、50% RH の雰囲気下、R = 100 mm の SUS 製複曲面に賦型可能かどうかを確認した。判定尺度としては、○○はシワ無く十分に賦型可能、○はシワ無く賦型可能、△は僅かにシワが発生する、×はシワが発生する、とした。

#### 【0081】

(実施例 1～5、比較例 1～5)

前述した方法に従い、エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料、ハニカムサンドイッチパネルを作製し、各種物性値を評価した。各実施例の内容は表 1 に、比較例の内容は表 2 に纏めて示した。

#### 【0082】

実施例 1～5 では、比較例 1～5 と比較して、CDP が向上し、高温吸湿時の圧縮強度も十分であり、その他の特性についても優位にあった。

#### 【0083】

また、比較例 5 は、前記特許文献 1 の実施例 5 と同一組成である。これは、CDP は十分なレベルにあるものの、高温吸湿時の圧縮強度に問題があった。

#### 【0084】



【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
(A)エポキシ樹脂						
	・AER4152	40	20	40	30	30
	・MY720	40	50	20	30	30
	・エポコート825	20	30	40	40	40
(B)ゴム成分						
	・Zetpol2020	3	4	4	5	
	・Nipol1072					5
(C)芳香族アミン硬化剤						
	・3,3-DDS		40			
	・スミキュアS	35		30	35	35
樹脂特性	粘度 70°C(Pa・s)	52	41	36	48	51
	最低粘度(Pa・s)	1.2	2.1	5.5	3.9	5.7
	硬化物T <sub>g</sub> (°C)	187	192	175	181	183
	吸水後の硬化物T <sub>g</sub> (°C)	129	130	112	125	127
	G <sub>IC</sub> (J/m <sup>2</sup> )	230	200	390	280	330
一方向プリプレグ	炭素繊維 種類	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G
プリプレグ特性	プリプレグT <sub>g</sub> (°C)	7	5	3	0	0
	揮発分量(重量%)	0.7	0.7	0.7	0.4	0.4
	タック性	○	○	○○	○○	○○
	ドレープ性	○	○	○	○○	○○
積層体(複合材料)	0° 圧縮強度(MPa)					
	高温吸湿状態	1100	1150	1050	1100	1100
織物プリプレグ	炭素繊維 種類	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G
ハニカムサンドイッチパネル	CDP(N・m/m)	25	26	31	28	30
	ポロシティ含有率(%)	0.5	0.3	0.2	0.3	0.1
	表面粗さ値(μm)	48	31	23	19	12

【0085】

【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A)エポキシ樹脂	・AER4152 ・MY720 ・エピコート825 ・エピコート828	50 50	50 50	30 30 40	30 30 40	20  80
(B)ゴム成分	・Zetpol2020	6	4		5	
(C)芳香族アミン硬化剤	・3,3-DDS ・スミキュアS	40	25	35		30
(D)その他	・PES ・YP-50 ・DICY ・DCMU			7	6 3	27
樹脂特性	粘度 70°C(Pa・s) 最低粘度(Pa・s) 硬化物T <sub>g</sub> (°C) 吸水後の硬化物T <sub>g</sub> (°C) G <sub>IC</sub> (J/m <sup>2</sup> )	28 1.1 191 130 110	61 1.5 165 100 410	120 0.3 188 130 160	43 16 147 90 250	283 1.3 175 127 280
一方向プリプレグ	炭素繊維 種類	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G
プリプレグ特性	プリプレグT <sub>g</sub> (°C) 揮発分量(重量%) タック性 ドレープ性	-3 0.5 ○ ○	5 0.7 △ △	7 0.7 × ×	0 0.7 ○○ ○○	0 0.4 △ △
積層体(複合材料)	0° 圧縮強度(MPa) 高温吸湿状態	1000	850	1150	750	800
織物プリプレグ	炭素繊維 種類	T700G	T700G	T700G	T700G	T700G
ハニカムサンドイッチパネル	CDP(N・m/m) ポロシティ含有率(%) 表面粗さ値(μm)	15 0.9 103	23 0.7 71	17 1.5 147	18 0.9 85	25 1.5 98

## 【図面の簡単な説明】

【0086】

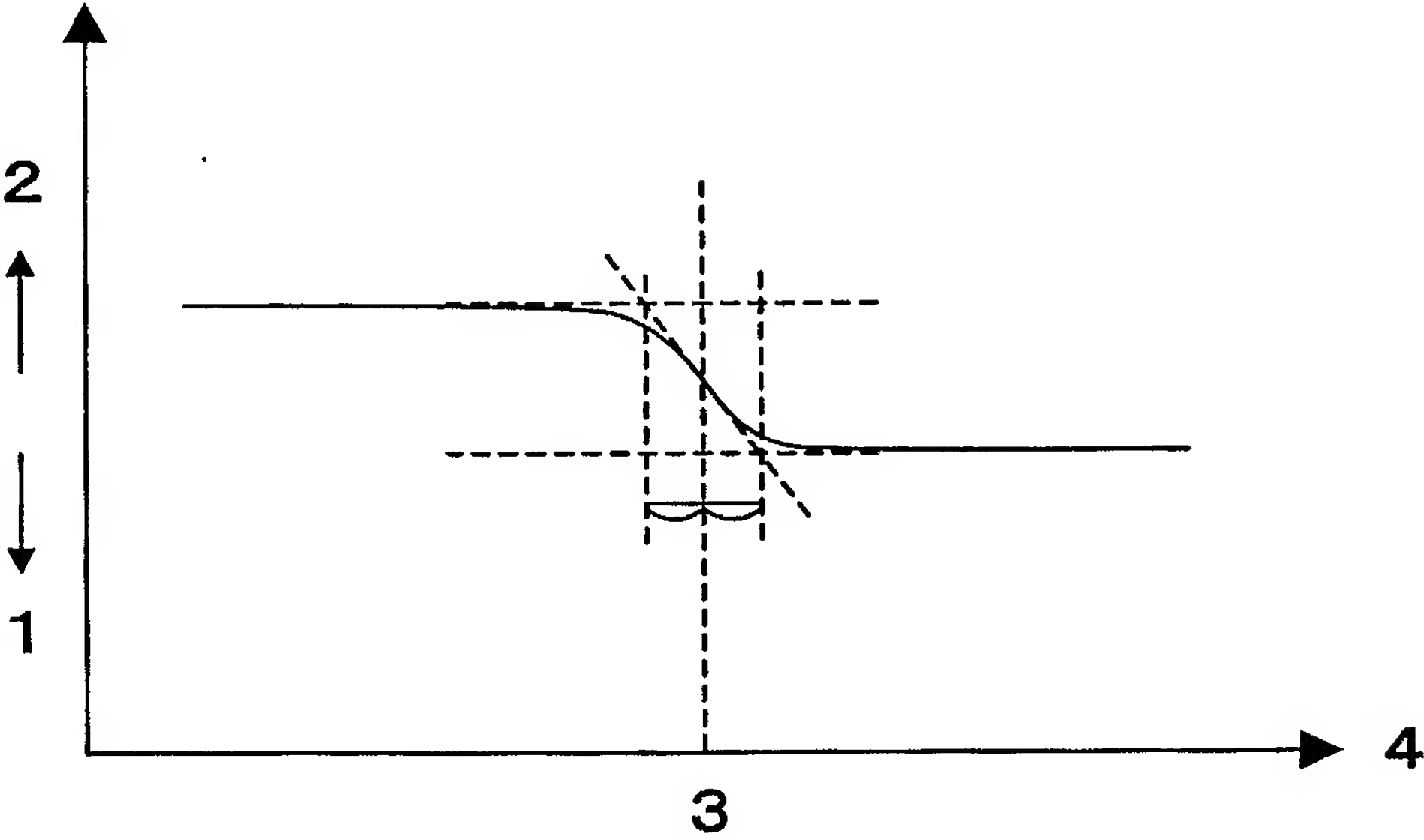
【図1】 この図は、DSCによる硬化物のT<sub>g</sub>測定概念図である。【図2】 この図は、DMAによる吸水後の硬化物のT<sub>g</sub>測定概念図である。

## 【符号の説明】

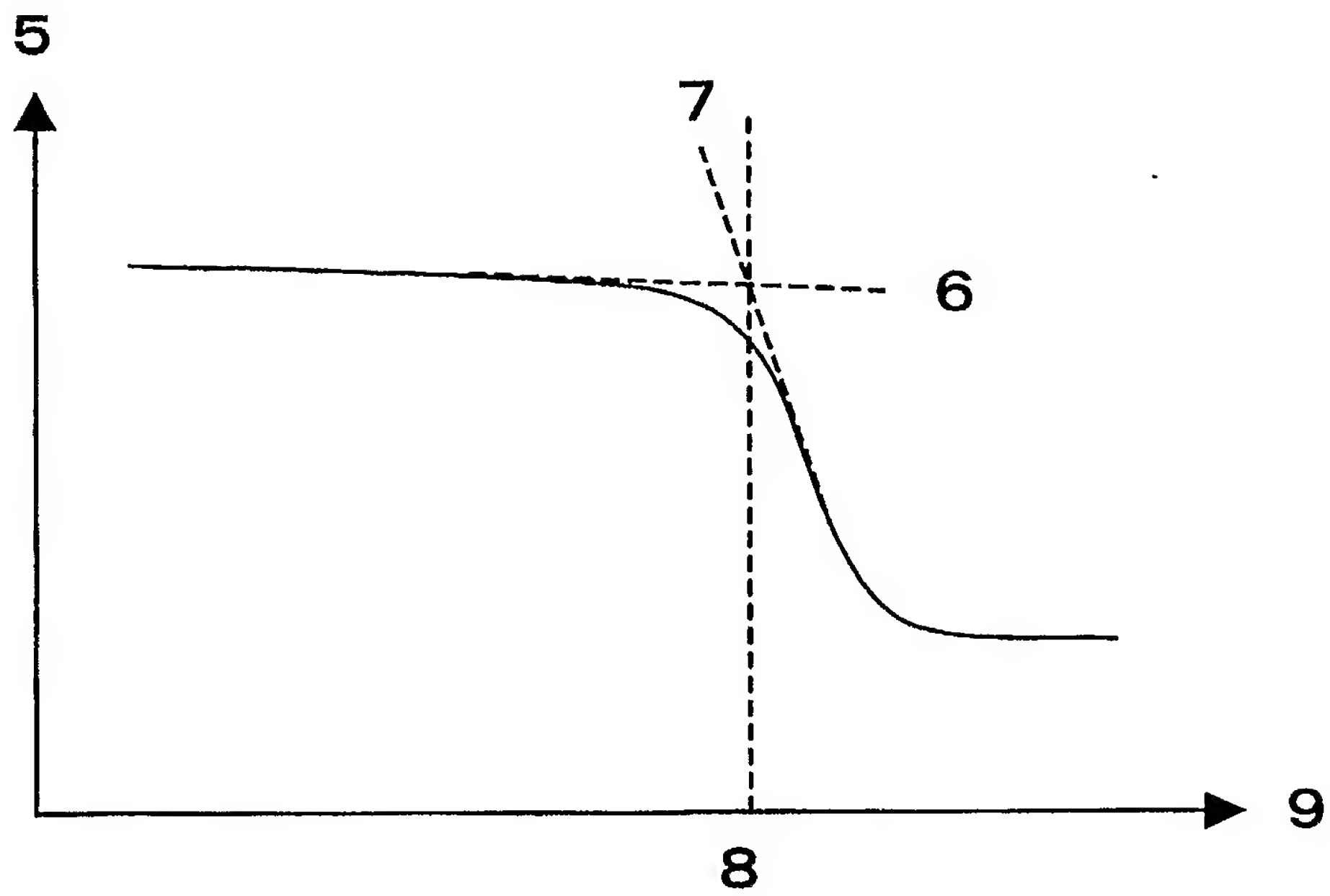
【0087】

- 1：吸熱方向
- 2：発熱方向
- 3：ガラス転移温度T<sub>g</sub>
- 4：温度
- 5：剛性率G
- 6：ガラス状領域のラインの接線
- 7：ガラス転移領域のラインの接線
- 8：ガラス転移温度T<sub>g</sub>
- 9：温度

【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】





## 【書類名】 要約書

## 【要約】

## 【課題】

本発明は、ハニカムコキュア用プリプレグに使用した場合に、十分なタックドレープ性を有し、成形品が自己接着性と表面品位および内部品位を有すると同時に、一方向プリプレグに使用した場合に、湿熱環境下で高い圧縮強度を発現させるエポキシ樹脂組成物およびプリプレグならびに繊維強化複合材料を提供せんとするものである。

## 【解決手段】

エポキシ樹脂として少なくとも下記エポキシ樹脂（a）およびエポキシ樹脂（b）を含み、全エポキシ樹脂 1 0 0 重量部に対して固形ゴムを 1 ～ 2 0 重量部含み、硬化剤として芳香族アミンを含むエポキシ樹脂組成物であって、かつ 1 8 0 ℃、2 時間加熱硬化後のガラス転移温度が 1 6 0 ～ 2 2 0 ℃であるエポキシ樹脂組成物。

（a）オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂

（b）グリシジルアミン型エポキシ樹脂

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 0 2 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 5 9 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

東レ株式会社